

明 細 書

シラン化合物、ポリシロキサンおよび感放射線性樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、新規なシラン化合物、新規なポリシロキサン、および当該ポリシロキサンを含有し、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いる微細加工に好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

背景技術

- [0002] 近年、LSI(高集積回路)の高密度化、高集積化に対する要求が益々高まっており、それに伴い配線パターンの微細化も急速に進行している。

このような配線パターンの微細化に対応しうる手段の一つとして、リソグラフィプロセスに用いる放射線を短波長化する方法があり、近年では、g線(波長436nm)やi線(波長365nm)等の紫外線に替えて、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)やF2エキシマレーザー(波長157nm)等の遠紫外線や、電子線、X線等が用いられるようになってきている。

ところで、従来のレジスト組成物には、樹脂成分としてノボラック樹脂、ポリ(ビニルフェノール)等が用いられてきたが、これらの材料は構造中に芳香環を含み、193nmの波長に強い吸収があるため、例えばArFエキシマレーザーを用いたリソグラフィプロセスでは、高感度、高解像度、高アスペクト比に対応した高い精度が得られない。

そこで、193nm以下、特に、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、F2エキシマレーザー(波長157nm)等に対して透明で、かつ芳香環と同等レベル以上の耐ドライエッチング性を有するレジスト用樹脂材料が求められている。その一つとしてシロキサン系ポリマーが考えられ、MITR.R.Kunzらは、ポリシロキサン系ポリマーが、193nm以下の波長、特に157nmでの透明性に優れるという測定結果を提示しており、このポリマーが193nm以下の波長を用いるリソグラフィプロセスにおけるレジスト材料に適していると報告している(例えば、J.Photopolym. Sci. Technol., Vol.12, No.4 (1999) P.561-570、SPIE, Vol.3678 (1999)P.13-23 参照。)。また、ポリシロキサン系

ポリマーは耐ドライエッチング性に優れ、中でもラダー構造をもつポリオルガノポリシルセスキオキサンを含むレジストが高い耐プラズマ性を有することも知られている。

一方、シロキサン系ポリマーを用いる化学増幅型レジストについても既に幾つか報告されている。即ち、カルボン酸エステル基、フェノールエーテル基等の酸解離性基が1個以上の炭素原子を介してケイ素原子に結合した、側鎖に酸解離性基を有するポリシロキサンを用いた放射線感応性樹脂組成物が開示されている(例えば、特開平5-323611号公報参照。)。しかし、このポリシロキサンでは側鎖の酸解離性カルボン酸エステル基が効率よく解離しなければ解像度を上げることができず、また多くの酸解離性基を解離させると、レジスト被膜の硬化収縮応力が大きくなり、レジスト被膜の割れや剥がれなどを生じやすいという問題がある。

また、ポリ(2-カルボキシエチルシロキサン)のカルボキシル基を t -ブチル基等の酸解離性基で保護したポリマーを用いたポジ型レジストが開示されている(例えば、特開平8-160623号公報参照。)。しかし、このレジストではカルボキシル基の保護率が低いために、未露光部分にカルボン酸成分が多く存在し、通常のアルカリ現像液での現像は困難である。

さらに、酸解離性エステル基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを用いたレジスト樹脂組成物が開示されている(例えば、特開平11-60733号公報参照。)。しかし、このポリオルガノシルセスキオキサンは、ビニルトリアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン等の縮合生成物に、酸解離性基含有(メタ)アクリルモノマーを付加反応させることにより製造されるものであり、ポリマー側鎖に(メタ)アクリルモノマーに由来する不飽和基が残存するため、193nm以下の波長における透明性の面で問題がある。また該公報には、ポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサンを t -ブチルアルコールでエステル化したポリマーを用いたレジスト樹脂組成物も記載されているが、このポリマーもカルボキシル基の保護率が低く、レジストとして特開平8-160623号公報のものと同様の問題がある。

また、前記のようなシロキサン系ポリマーを用いる化学増幅型レジストには、該シロキサン系ポリマー中の酸解離性基が比較的低温で解離でき、露光後の加熱処理の温度を下げるのが可能であり、その結果露光により発生した酸の拡散を適度に抑制

できて、ライン・アンド・スペースパターンを形成したとき、パターンの粗密によりラインパターンの線幅が変動し難い特性(即ち、I-Dバイアス)に優れていることも求められている。

さらに近年、特開平2002-268225号公報に、酸不安定性基(tert-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基等)でエステル化されたカルボン酸エステル基とフッ素原子またはフルオロアルキル基とで置換された環状有機基を有し、該環状有機基がケイ素原子に結合したシロキサン系繰り返し単位を有する高分子化合物、より具体的には2-tert-ブトキシカルボニル-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナンと2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナンとの重縮合物や2-tert-ブトキシカルボニル-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナンと2-[2-ヒドロキシ-2, 2-ジ(トリフルオロメチル)エチル]-5(6)-トリクロロシリルノルボルナンとの重縮合物等、並びに該高分子化合物を含有する化学増幅型レジストが開示され、該化学増幅型レジストは感度、解像度およびプラズマエッチング耐性に優れるとされている。

これに対し、近年における化学増幅型レジストでは、レジストパターンの微細化の進行に伴って、シロキサン系ポリマーを用いる場合も含め、I-Dバイアス、焦点深度(DOF)等のプロセスマージンが重要な特性となっており、このようなプロセスマージンを含めた特性バランスに優れた化学増幅型レジストが強く求められている。

発明の開示

[0003] 本発明の課題は、193nm以下の波長において透明性が高く、特にI-Dバイアス、焦点深度(DOF)等のプロセス許容性を含む特性バランスに優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物における樹脂成分として好適な新規なポリシロキサンを提供することにある。

本発明の別の課題は、前記ポリシロキサンを含有し、前記プロセス許容性を含む特性バランスに優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

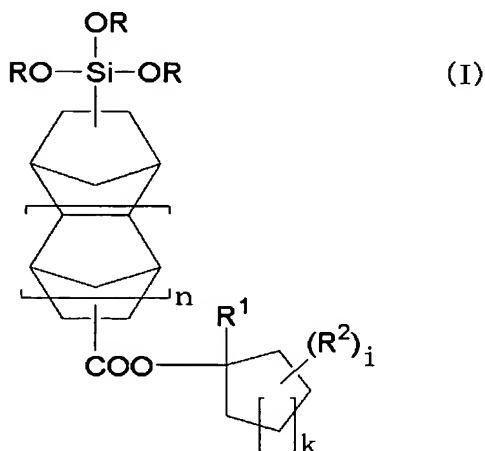
本発明のさらに別の課題は、前記ポリシロキサンを合成する原料等として有用な新規なシラン化合物を提供することにある。

本発明の他の課題および利点は、以下の記載から明らかになるであろう。

本発明は、第一に、

下記式(I)で表されるシラン化合物(以下、「シラン化合物(I)」という。)、からなる。

[化1]



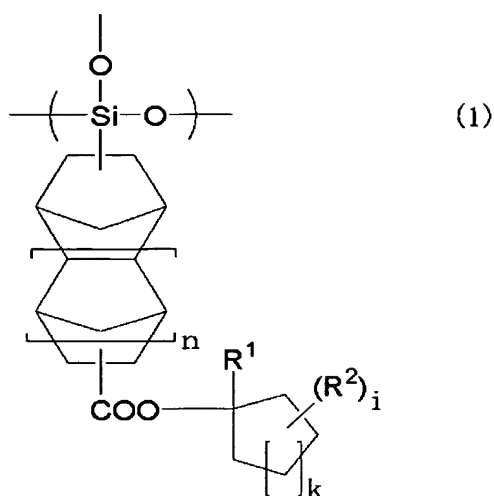
〔式(I)において、各Rは相互に独立に炭素数1〜20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、 R^1 および R^2 は相互に独立にフッ素原子、炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 n は0または1であり、 k は1または2であり、 i は、 $k=1$ のとき0〜8の整数、 $k=2$ のとき0〜10の整数である。〕

式(I)において、 $n=0$ のとき、ケイ素原子はノルボルナン環の2位あるいは3位に結合し、 $-COO-$ 基をなしている炭素原子はノルボルナン環の5位あるいは6位に結合しており、 $n=1$ のとき、ケイ素原子は上テトラシクロドデカン環の4位あるいは5位に結合し、 $-COO-$ 基をなしている炭素原子はテトラシクロドデカン環の9位あるいは10位に結合している。

本発明は、第二に、

下記式(1)で表される構造単位を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が500〜1,000,000のポリシロキサン(以下、「ポリシロキサン(1)」という。)、からなる。

[化2]



〔式(1)において、 R^1 および R^2 は相互に独立にフッ素原子、炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 n は0または1であり、 k は1または2であり、 i は、 $k=1$ のとき0〜8の整数、 $k=2$ のとき0〜10の整数である。〕

式(1)において、 $n=0$ のとき、ケイ素原子はノルボルナン環の2位あるいは3位に結合し、 $-\text{COO}-$ 基をなしている炭素原子はノルボルナン環の5位あるいは6位に結合しており、 $n=1$ のとき、ケイ素原子は上テトラシクロドデカン環の4位あるいは5位に結合し、 $-\text{COO}-$ 基をなしている炭素原子はテトラシクロドデカン環の9位あるいは10位に結合している。

本発明は、第三に、

(A)ポリシロキササン(1)および(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、からなる。

以下、本発明について詳細に説明する。

シラン化合物(I)

式(I)において、 R の炭素数1〜20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -オクタデシル基、エイコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基等が好ましい。

式(I)において、 R^1 および R^2 の炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基等が好ましい。

また、 R^1 および R^2 の炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、4, 4, 4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-*n*-ブチル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基等を挙げることができる。

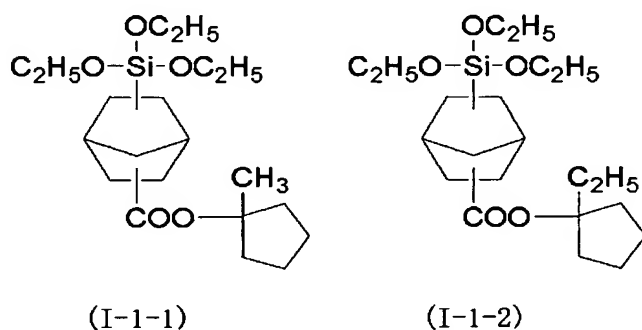
これらのフッ素化アルキル基のうち、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が好ましい。

式(I)において、 R^1 および R^2 としては、特に、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が好ましい。

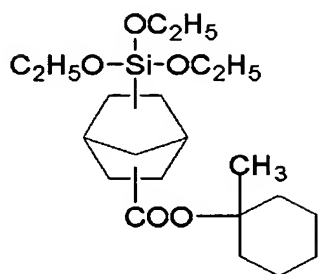
また、*n*としては0および1がともに好ましく、*m*としては1および2がともに好ましく、*i*としては0〜2が好ましい。

好ましいシラン化合物(I)の具体例としては、下記式(I-1-1)〜式(I-1-4))で表される化合物、下記式(I-2-1)〜式(I-2-4)で表される化合物等を挙げることができる。

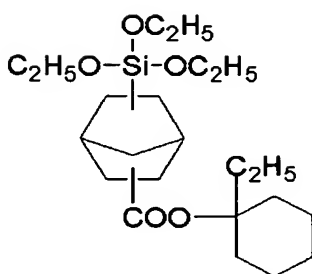
[化4]



[化5]

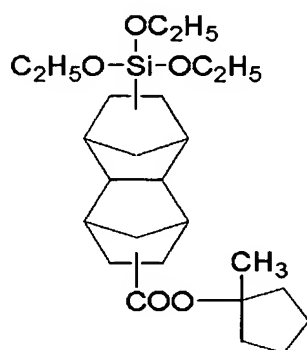


(I-1-3)

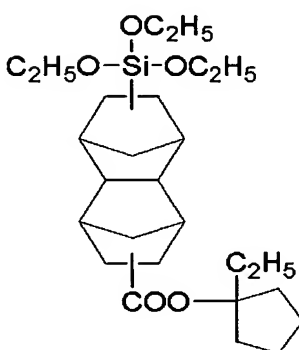


(I-1-4)

[化6]

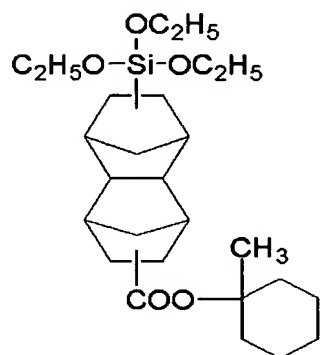


(I-2-1)

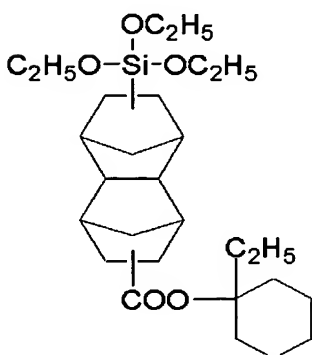


(I-2-2)

[化7]



(I-2-3)



(I-2-4)

シラン化合物(I)は、例えば、後述する合成例1に示すように、トリエトキシシランと、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンの対応する誘導体またはテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エンの対応する誘導体とを、塩化白金酸(H₂ PtCl₆)の存在下で付加反応させることにより合成することができる。

シラン化合物(I)は、ポリシロキサン(1)およびポリシロキサン(1-1)を合成する原

料として極めて好適に使用することができるほか、関連する他のシラン化合物や他のポリシロキサンを合成する原料ないし中間体等としても有用である。

ポリシロキサン(1)

ポリシロキサン(1)は、前記式(1)で表される構造単位(以下、「構造単位(1)」という。)を有するポリシロキサンである。

式(1)中のカルボン酸エステル構造は、酸の作用により解離してカルボキシル基を生成する酸解離性基をなしている。

式(1)において、 R^1 および R^2 の炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基および炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、前記式(I)における R^1 および R^2 のそれぞれ炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基および炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基について例示した基と同様のものを挙げることができる。

構造単位(1)において、 R^1 としては、特に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が好ましく、 R^2 としては、特に、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が好ましく、 k としては、1および2がともに好ましく、 i としては、特に0が好ましい。

構造単位(1)は、前記シラン化合物(I)がそのケイ素原子に結合した3個の—OR基の箇所で縮合した単位であり、その好ましい具体例としては、シラン化合物(I)の好ましい具体例として例示した前記式(I-1-1)〜式(I-1-4))で表される化合物または前記式(I-2-1)〜式(I-2-4)で表される化合物が縮合した単位等を挙げることもできる。

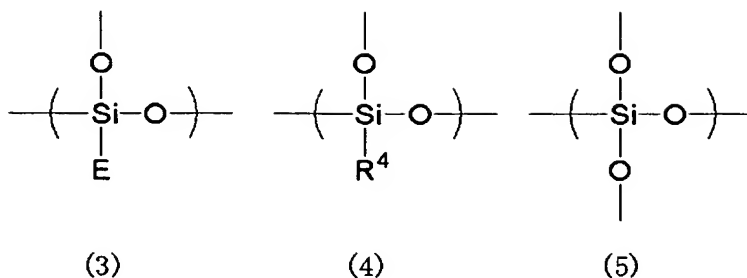
ポリシロキサン(1)において、構造単位(1)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

ポリシロキサン(1)は、構造単位(1)以外の構造単位(以下、「他の構造単位(α)」という。)を1種以上有することができる。

他の構造単位(α)としては、例えば、下記式(3)、式(4)または式(5)で表される構造単位等の、縮合反応に関して3官能あるいは4官能のシラン化合物に由来する構造単位のほか、縮合反応に関して2官能のシラン化合物に由来する構造単位等を挙

げることができる。

[化8]

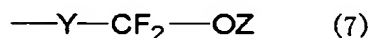


[式(3)において、Eはフッ素化炭化水素基を有する1価の有機基を示す。

[式(4)において、 R^4 は炭素数1〜20の直鎖状もしくは分岐状、環状、多環状のアルキル基、炭素数1〜20の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化アルキル基、炭素数6〜20の1価の芳香族炭化水素基または炭素数6〜20の1価のハロゲン化芳香族炭化水素基を示す。]

式(3)において、Eのフッ素化炭化水素基を有する1価の有機基としては、例えば、下記式(6)または式(7)で表される基等を挙げることができる。

[化9]

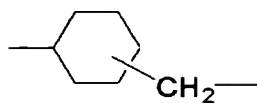


[式(6)および式(7)において、各Yは相互に独立に環状骨格を有する炭素数4〜20の2価の炭化水素基を示し、該2価の炭化水素基は置換されていてもよく、各Zは相互に独立に水素原子、炭素数1〜10の1価の炭化水素基または炭素数1〜10の1価のハロゲン化炭化水素基を示す。但し、式(6)では、YおよびZのいずれか一方がフッ素原子を有する基である。]

式(6)および式(7)において、Yの環状骨格を有する炭素数4〜20の2価の炭化水素基およびその置換誘導体としては、例えば、

1, 3-シクロブチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1-トリフルオロメチル-1, 3-シクロヘキシレン基、1-トリフルオロメチル-1, 4-シクロヘキシレン基、下記式(Y-1)で表される基等のシクロアルカン骨格を有する基

[化10]

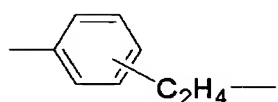


(Y-1)

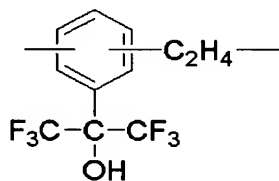
;

1, 4-フェニレン基、パーフルオロ-1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、パーフルオロ-1, 4-ナフチレン基、パーフルオロ-2, 3-ナフチレン基、下記式(Y-2)～(Y-3)で表される基等の芳香族骨格を有する基

[化11]



(Y-2)

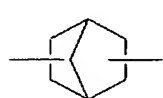


(Y-3)

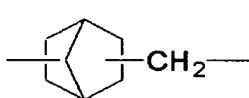
;

下記式(Y-4)～(Y-19)で表される基等の有橋式脂環族骨格を有する基

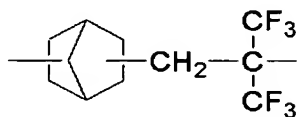
[化12]



(Y-4)

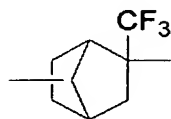


(Y-5)

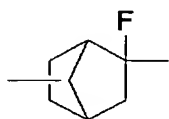


(Y-6)

[化13]

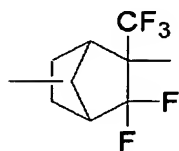


(Y-7)

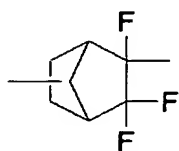


(Y-8)

[化14]

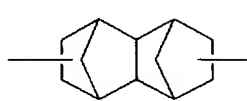


(Y-9)

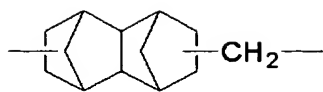


(Y-10)

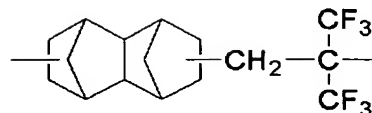
[化15]



(Y-11)

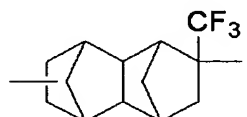


(Y-12)

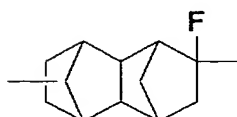


(Y-13)

[化16]

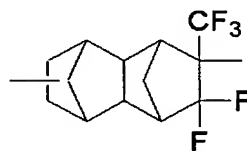


(Y-14)

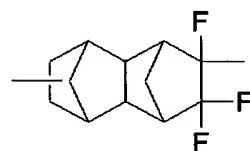


(Y-15)

[化17]

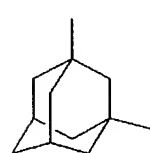


(Y-16)

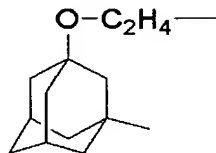


(Y-17)

[化18]



(Y-18)



(Y-19)

等を挙げることができる。

前記シクロアルカン骨格を有する基、芳香族骨格を有する基および有橋式脂環族骨格を有する基は、それらのシクロアルカン骨格、芳香族骨格および有橋式脂環族骨格が式(2)中のケイ素原子に直接結合していることが好ましい。

式(6)および式(7)において、Yとしては、ノルボルナン骨格あるいはテトラシクロデカン骨格を有する基が好ましく、さらに好ましくはフッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換された基であり、特に好ましくは式(Y-4)、式(Y-6)、式(Y-9)または式(Y-10)で表される基等である。

また、Zの炭素数1〜10の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピ

ル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基；フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等の芳香族炭化水素基；ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、アダマンチル基等の有橋式炭化水素基等を挙げることができる。

これらの1価の炭化水素基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等が好ましい。

また、Zの炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記炭素数1～10の1価の炭化水素基を、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等の1種以上あるいは1個以上、好ましくは1個以上のフッ素原子で置換した基（以下、「1価のフッ素化炭化水素基」という。）を挙げることができ、その具体例としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、4, 4, 4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-*n*-ブチル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基、5, 5, 5-トリフルオロ-*n*-ペンチル基、5, 5, 5, 4, 4-ペンタフルオロ-*n*-ペンチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフルオロ-*n*-ペンチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ノナフルオロ-*n*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-オクチル基等を挙げることができる。

これらの1価のフッ素化炭化水素基のうち、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基等が好ましい。

式(6)および式(7)において、Zとしては、特に、水素原子、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基等が好ましい。

式(4)において、 R^4 の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては

、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができ、炭素数1〜20の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*i*-プロピル基等を挙げることができ、炭素数6〜20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基等を挙げることができ、炭素数6〜20の1価のハロゲン化芳香族炭化水素基としては、例えば、ペンタフルオロフェニル基、パーフルオロベンジル基、パーフルオロフェネチル基、2-(ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロ-*n*-プロピル基、3-(ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロ-*n*-プロピル基等を挙げることができる。

構造単位(4)において、 R^4 としては、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロフェネチル基、3-(ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロ-*n*-プロピル基等が好ましい。

ポリシロキサン(1)において、構造単位(1)の含有率は、通常、10〜100モル%、好ましくは15〜90モル%、さらに好ましくは20〜70モル%である。この場合、構造単位(1)の含有率が10モル%未満では、溶解コントラストが不足して解像度が低下する傾向がある。

また、他の構造単位(α)の含有率は、通常、5モル%以上、好ましくは10〜80モル%、さらに好ましくは20〜80モル%である。この場合、他の構造単位(α)の含有率が5モル%未満では、I-Dバイアスが低下する傾向がある。

ポリシロキサン(1)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、500〜1,000,000であり、好ましくは500〜100,000、特に好ましくは500〜40,000である。この場合、Mwが500未満では、得られるポリマーのガラス転移温度(T_g)が低下する傾向があり、一方1,000,000を超えると、得られるポリマーの溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

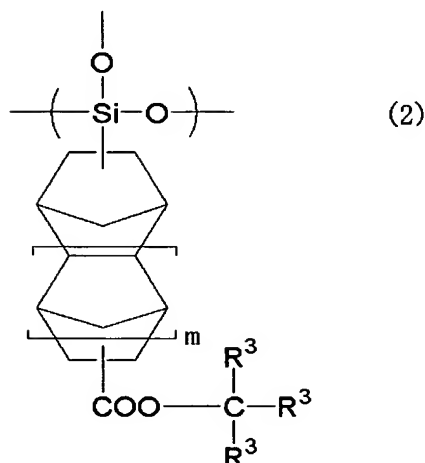
ポリシロキサン(1)は、波長193nm以下の放射線に対する透明性が高く、かつドラ

イエッチング耐性に優れるとともに、特にI-Dバイアスに優れており、特に、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いる微細加工用の化学増幅型レジストにおける樹脂成分として極めて好適に使用することができるほか、単独であるいは他の各種ポリシロキサンと混合物して、例えば、成型品、フィルム、ラミネート材、塗料等にも有用である。

ポリシロキサン(1-1)

また、ポリシロキサン(1)としては、前記構造単位(1)および下記式(2)で表される構造単位(但し、構造単位(1)を除く。)(以下、「構造単位(2)」という。)を有するポリシロキサン(以下、「ポリシロキサン(1-1)」という。)も好ましい。

[化26]



[式(2)において、各 R^3 は相互に独立に炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4〜20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^3 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4〜20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^3 が炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4〜20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、 m は0または1である。]

式(2)において、 $m=0$ のとき、ケイ素原子はノルボルナン環の2位あるいは3位に結合し、 $-COO-$ 基をなしている炭素原子はノルボルナン環の5位あるいは6位に結合しており、 $m=1$ のとき、ケイ素原子は上テトラシクロドデカン環の4位あるいは5位に結合し、 $-COO-$ 基をなしている炭素原子はテトラシクロドデカン環の9位

あるいは10一位に結合している。

ポリシロキサン(1-1)における構造単位(1)の好ましい具体例としては、シラン化合物(I)の好ましい具体例として例示した前記式(I-1-1)〜式(I-1-4))で表される化合物または前記式(I-2-1)〜式(I-2-4)で表される化合物が縮合した単位等を挙げることができ、特に前記式(I-1-1)で表されるシラン化合物が縮合した単位等が好ましい。

ポリシロキサン(1-1)において、構造単位(1)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

式(2)において、 R^3 の炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基等が好ましい。

また、 R^3 の炭素数4〜20の1価の脂環式炭化水素基および何れか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数4〜20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類に由来する基；アダマンタン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン等の有橋式炭化水素類に由来する基等を挙げることができる。

これらの1価の脂環式炭化水素基および2価の脂環式炭化水素基のうち、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン等に由来する基等が好ましい。

また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基(即ち、=O基)；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1〜4のヒドロキシアルキル基；メキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1〜4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2〜5のシ

アノアルキル基等の置換基を1種以上或いは1個以上有する基を挙げることができる。

これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

式(2)において、 $-C(R^3)_3$ に相当する構造の具体例としては、
 t-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-メチル-3-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、3-メチル-3-ペンチル基等のトリアルキルメチル基；
 2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-n-ブチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-n-プロポキシメチルアダマンタン-2-イル基、
 2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-シアノビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-シアノビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-エチル-5-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-エチル-6-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、
 4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチル-9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチル-10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、

8-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-メチル-4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-メチル-4-シアノトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-エチル-4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基

等のアルキル置換有橋式炭化水素基；

1-メチル-1-シクロペンチルエチル基、1-メチル-1-(2-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘプチルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基等のジアルキル・シクロアルキルメチル基；

1-メチル-1-(アダマンタン-1-イル)エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エチル基、1-メチル-1-(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(6-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エチル基、1-メチル-1-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エチル基、1-メチル-1-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エチル基、1-メチル-1-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)エチル基等のアルキル置換・有橋式炭化水素基置換メチル基；

1, 1-ジシクロペンチルエチル基、1, 1-ジ(2-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1, 1-ジ(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-ジ(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1, 1-ジ(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1, 1-ジシクロヘプチルエチル基、1, 1-ジ(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1, 1-ジ(4-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基等のアルキル・ジシクロアルキルメチル基；

1, 1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル基、1, 1-ジ(3-ヒドロキシアダマンタン-1-

イル)エチル基、1, 1-ジ(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エチル基、1, 1-ジ(5-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エチル基、1, 1-ジ(6-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エチル基、1, 1-ジ(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エチル基、1, 1-ジ(9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エチル基、1, 1-ジ(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル)エチル基、1, 1-ジ(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン-8-イル)エチル基、1, 1-ジ(4-ヒドロキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン-8-イル)エチル基等のアルキル置換・ジ(有橋式炭化水素基)置換メチル基等を挙げることができる。

構造単位(2)において、 $-C(R^3)_3$ に相当する構造としては、特に、*t*-ブチル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-*n*-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-エトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、1-メチル-1-(アダマンタン-1-イル)エチル基、1-メチル-1-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エチル基等が好ましい。

構造単位(2)中のカルボン酸エステル構造は、酸の作用により解離してカルボキシル基を生成する酸解離性基をなしている。

また、構造単位(2)において、*m*としては0および1がともに好ましい。

ポリシロキサン(1-1)において、構造単位(2)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

ポリシロキサン(1-1)は、構造単位(1)および構造単位(2)以外の構造単位(以下、「他の構造単位(β)」という。)を1種以上有することができる。

他の構造単位(β)としては、例えば、前記他の構造単位(α)について挙げた式(3)、式(4)または式(5)で表される構造単位等の、縮合反応に関して3官能あるいは4官能のシラン化合物に由来する構造単位のほか、縮合反応に関して2官能のシラン化合物に由来する構造単位等を挙げることができる。

ポリシロキサン(1-1)において、構造単位(1)の含有率は、通常、3-50モル%、

好ましくは3〜45モル%、さらに好ましくは5〜40モル%である。この場合、構造単位(1)の含有率が3モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

また、構造単位(2)の含有率は、通常、3〜50モル%、好ましくは3〜45モル%、さらに好ましくは5〜40モル%である。この場合、構造単位(2)の含有率が3モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

また、他の構造単位(β)の含有率は、通常、85モル%以下、好ましくは80モル%以下である。この場合、他の構造単位の含有率が85モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

ポリシロキサン(1-1)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、500〜1,000,000であり、好ましくは500〜100,000、特に好ましくは500〜40,000である。この場合、Mwが500未満では、得られる樹脂のガラス転移温度(T_g)が低下する傾向があり、一方1,000,000を超えると、得られる樹脂の溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

ポリシロキサン(1-1)は、波長193nm以下の放射線に対する透明性が高く、かつドライエッチング耐性に優れており、特に、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いる微細加工用の化学増幅型レジストにおける樹脂成分として極めて好適に使用することができるほか、単独であるいは他の各種シロキサン樹脂と混合して、例えば、成型品、フィルム、ラミネート材、塗料等にも有用である。

ポリシロキサン(1)およびポリシロキサン(1-1)の製造方法

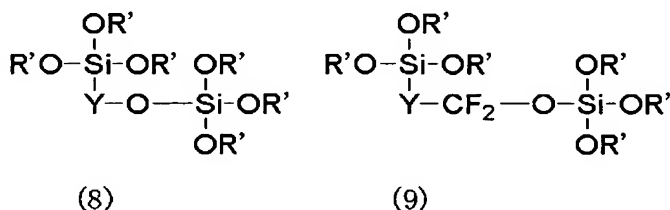
ポリシロキサン(1)は、例えば、シラン化合物(I)を、場合により、他の構造単位(α)を与えるシラン化合物と共に、酸性条件下あるいは塩基性条件下にて、無溶媒または溶媒中で重縮合させることによって製造することができるが、酸性条件下にて重縮合させたのち、塩基性条件下にて反応を継続して製造することが好ましい。

また、ポリシロキサン(1-1)は、例えば、シラン化合物(I)と構造単位(2)を与えるシラン化合物とを、場合により、他の構造単位(β)を与えるシラン化合物と共に、酸性条件下あるいは塩基性条件下にて、無溶媒または溶媒中で重縮合させることによつ

て製造することができるが、酸性条件下にて重縮合させたのち、塩基性条件下にて反応を継続させて製造することが好ましい。

前記各重縮合に際しては、他の構造単位(α)あるいは他の構造単位(β)を与えるシラン化合物として、下記式(8)または式(9)で表される化合物等を使用することもでき、また各シラン化合物はそれぞれ、一部または全部を部分縮合物として用いることもできる。

[化19]



[式(8)および式(9)において、各R'は相互に独立に炭素数1〜20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、各Yは式(6)および式(7)におけるYと同義である。]

以下、ポリシロキサン(1)およびポリシロキサン(1-1)を製造する重縮合法について説明する。

酸性条件下における重縮合に際しては、酸性触媒が使用される。

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、しゅう酸、マロン酸、琥珀酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、クエン酸、ホウ酸、燐酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等を挙げることができる。

これらの酸性触媒のうち、塩酸、硫酸、酢酸、しゅう酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

前記酸性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸性触媒の使用量は、シラン化合物の全量100重量部に対して、通常、0.01〜10,000重量部である。

また、塩基性条件下における重縮合および反応に際しては、塩基性触媒が使用さ

れる。前記塩基性触媒のうち、無機塩基類としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を挙げることができる。

また、前記塩基性触媒のうち、有機塩基類としては、例えば、
n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のモノアルキルアミン類；
ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のジアルキルアミン類；
トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のトリアルキルアミン類；
アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類；
エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等のジアミン類；
イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミ

ダゾール等のイミダゾール類;

ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類;ピペラジン、1-(2'-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、

ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等の他の含窒素複素環化合物

等を挙げることができる。

これらの塩基性触媒のうち、トリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、ピリジン等が好ましい。

前記塩基性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。塩基性触媒の使用量は、シラン化合物の全量100重量部に対して、通常、0.01~10,000重量部である。

また、重縮合に用いられる溶媒としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類;

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類;

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノi-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノi-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノsec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類；

エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル等のアルコール類；

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジn-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジn-ブチルエーテル等のジアルキレングリコールジアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノn-プロピルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類のほか、

N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベン

ジリエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶媒の使用量は、シラン化合物の全量100重量部に対して、通常、2,000重量部以下である。

ポリシロキサン(1)およびポリシロキサン(1-1)を製造する重縮合は、無溶媒下、あるいは2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート等の溶媒中で実施することが好ましい。

また、重縮合に際しては、反応系に水を添加することもできる。この場合の水の添加量は、シラン化合物の全量100重量部に対して、通常、10,000重量部以下である。酸性条件下または塩基性条件下での重縮合および塩基性条件下での反応における反応条件は、反応温度が、通常、-50～+300℃、好ましくは20～100℃であり、反応時間が、通常、1分～100時間程度である。

感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、(A)ポリシロキサン(1)および(B)感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)を含有するものである。

また、本発明の感放射線性樹脂組成物の特定の形態として、(A)ポリシロキサン(1)が、構造単位(1)および構造単位(3)を有するポリシロキサン(1)、構造単位(1)お

よび構造単位(2)を有するポリシロキサン(1)、または構造単位(1)、構造単位(2)および構造単位(3)を有するポリシロキサン(1)である組成物を挙げることができる。

本発明の感放射線性樹脂組成物において、ポリシロキサン(1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、ポリシロキサン(1)と共に、他のポリシロキサンを1種以上併用することもできる。

前記他のポリシロキサンとしては、例えば、前記式(3)、式(4)または式(5)で表される構造単位を1種以上有するポリシロキサン等を挙げることができる。

—酸発生剤(B)—

酸発生剤(B)は、露光により酸を発生する成分であり、その酸の作用によって、ポリシロキサン(1)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

酸発生剤(B)は、前記作用を有する限り特に限定されるものではないが、好ましい酸発生剤(B)としては、露光により、スルホン酸またはカルボン酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤(B1)」という。)を1種類以上含むものが好ましい。

酸発生剤(B1)から発生するスルホン酸またはカルボン酸としては、特開2002-220471号公報に記載されたものを挙げることができ、より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基;トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-i-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-i-ブチル基、ノナフルオロ-sec-ブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロ-n-ヘプチル基、パーフルオロ-n-オクチル基;ノルボルナン、ジノルボルナン、アダマンタンまたはカンファーに由来する基;これらの基の置換誘導体を有するスルホン酸またはカルボン酸等を挙げることができる。

酸発生剤(B1)としては、例えば、前記スルホン酸またはカルボン酸を発生するオニ

ウム塩化合物、前記スルホン酸を発生するスルホン化合物、前記スルホン酸を発生するスルホン酸化合物、前記スルホン酸を発生するオキシム化合物、前記カルボン酸を発生するカルボン酸化合物、前記スルホン酸またはカルボン酸を発生するジアゾケトン化合物、前記スルホン酸またはカルボン酸を発生するハロゲン含有化合物等を挙げることができる。前記オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩類、スルホニウム塩類(テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)等を挙げることができ、より具体的には、ジフェニルヨードニウム塩、ジナフチルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、トリナフチルスルホニウム塩、ジフェニル・メチルスルホニウム塩、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウム塩、フェニル・ベンジル・メチルスルホニウム塩、1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、1-ナフチルジエチルスルホニウム塩、1-(ナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩や、これら基がヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシル基、シアノ基、ニトロ基等の置換基の1種以上あるいは1個以上で置換された誘導体等を挙げることができる。

また、前記スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン類、 β -スルホニルスルホン類や、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

また、前記スルホン酸化合物としては、例えば、スルホン酸エステル類、スルホン酸イミド類、アリールスルホン酸エステル類、イミノスルホネート類等を挙げることができる。

また、前記オキシム化合物としては、例えば、アリール基含有オキシムスルホン酸類を挙げることができる。

また、前記カルボン酸化合物としては、例えば、カルボン酸エステル類、カルボン酸イミド類、カルボン酸シアネート類等を挙げることができる。

また、前記ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。

また、前記ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用すること

ができ、また、異なるスルホン酸を発生する酸発生剤(B1)の2種以上を併用することができ、異なるカルボン酸を発生する酸発生剤(B1)の2種以上を併用することができ、あるいはスルホン酸を発生する酸発生剤(B1)の1種以上とカルボン酸を発生する酸発生剤(B1)の1種以上とを組み合わせ使用することができる。

酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、全ポリシロキサン成分100重量部に対して、通常、0.1〜30重量部、好ましくは0.5〜20重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方30重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

—添加剤—

本発明の感放射線性樹脂組成物には、酸拡散制御剤、溶解制御剤、界面活性剤等の各種の添加剤を配合することができる。

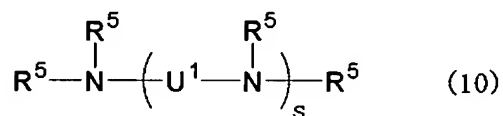
前記酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。

このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(10)で表される化合物(以下、「酸拡散制御剤(C)」という。)を挙げることができる。

[化20]



[式(10)において、各R⁵は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらのアルキル基、アリール基

およびアラルキル基は水酸基等の官能基で置換されていてもよく、 U^1 は2価の有機基を示し、 s は0～2の整数である。]

酸拡散制御剤(C)において、 $s=0$ の化合物を「酸拡散制御剤(C1)」とし、 $s=1\sim 2$ の化合物を「酸拡散制御剤(C2)」とする。また、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物および重合体をまとめて「酸拡散制御剤(C3)」とする。

さらに、酸拡散制御剤(C)以外の含窒素有機化合物としては、例えば、4級アンモニウムヒドロキッド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

酸拡散制御剤(C1)としては、例えば、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ- n -ブチルアミン、ジ- n -ペンチルアミン、ジ- n -ヘキシルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジ- n -ノニルアミン、ジ- n -デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、 N -メチルアニリン、 N , N -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

酸拡散制御剤(C2)としては、例えば、エチレンジアミン、 N , N , N' , N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N , N , N' , N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)ブ

ロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。

酸拡散制御剤(C3)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N- ϵ -ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N- ϵ -ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N- ϵ -ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N- ϵ -ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N- ϵ -ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N- ϵ -ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N- ϵ -ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ- ϵ -ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノナン、N, N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N- ϵ -ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N- ϵ -ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N- ϵ -ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN- ϵ -ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1,

3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビスクロ[2. 2. 2] オクタン等を挙げることができる。

これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、酸発生剤(B)に対して、通常、100モル%以下、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が100モル%を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0. 1モル%未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

また、前記溶解制御剤としては、例えば、レジストとしたときの溶解コントラストおよび／または溶解速度を制御する作用を有する化合物等を挙げることができる。

本発明において、溶解制御剤の配合量は、全ポリシロキサン成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、溶解制御剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキ

シエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo. 75, 同No. 95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171, 同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, 同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同SC-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、全ポリシロキサン成分100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

また、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

—組成物溶液の調製—

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、1〜25重量%、好ましくは2〜15重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ i -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ i -ブチルエーテルアセテート

ト、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類や、

2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-オクタノール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール等のフッ素含有アルコール類；

2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、ヘプタフルオロブチル酢酸エチル、ヘキサフルオログルタル酸エチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、エチルトリフルオロアセテ

ート、イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデカノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、パーフルオロ(2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸)メチル、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸n-ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、トリフルオロ酢酸n-ブチル等のフッ素含有エステル類;

2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、2H-パーフルオロ(5-メチル-3, 6-ジオキサノナン)、2H-パーフルオロ(5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン)、(パーフルオロ-n-ブチル)テトラヒドロフラン、パーフルオロ(n-ブチルテトラヒドロフラン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル等のフッ素含有エーテル類;

2, 4-ジフルオロプロピオフェノン、フルオロシクロヘキサン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタンジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサンジオン、トリフルオロブタノール-1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、パーフルオロシクロヘキサノン等のフッ素含有ケトン類;

トリフルオロアセトアミド、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン等のフッ素含有アミン類;

2, 4-ジフルオロトルエン、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)等のフッ素置換環状炭化水素類

等のフッ素含有溶剤のほか、

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、

トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン

等を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、フッ素含有溶剤等が好ましい。

—レジストパターンの形成方法—

本発明の感放射線性樹脂組成物においては、露光により酸発生剤から酸が発生し、その酸の作用によって、ポリシロキサン(1)中の酸解離性基が解離してカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されて、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハーや、予め下層膜を形成した基板等の上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、F2エキシマレーザー(波長157nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)に代表される遠紫外線、電子線、X線等が好ましい。

本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、ポリシロキサン(1)中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、レジスト組成物の配合組成によって変わるが、通常、30〜200℃、好ましくは50〜170℃である。

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、使用される基板上に有機系あるいは無機系の下層膜を形成しておくこと(例えば、特公平6-12452号公報参照。)ができ、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けること(例えば、特開平5-188598号公報参照。)もでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒ

ドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

発明を実施するための最良の形態

[0004] 以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

Mw:

下記する各実施例および比較例で得られたポリシロキサンと下記する調製例で得られたポリマーのMwは、東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

合成例1(シラン化合物(I)の合成)

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、トリエトキシシラン220g、5-(1-メチルシクロペンチル)オキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン198gを仕込み、室温にて攪拌したのち、塩化白金酸(H₂PtCl₆)の0.2モル-プロピルアルコール溶液1ミリリットルを加えて、反応を開始させ、100℃で30時間加熱したのち、さらに塩化白金酸の0.2モル-プロピルアルコール溶液1ミリリットルを加えて、100℃で5時間加熱した。その後、反応溶液を室温に戻し、n-ヘキサンで希釈したのち、セライトを敷いた吸引ロートでろ過し、得られたろ液を減圧留去して、粗生成物を得た。その後、粗生成物を減圧蒸留により精製して、0.06mmHgにおける沸点が137℃の留分として、化合物262gを得た。

この化合物について、¹H-NMRスペクトル(化学シフトδ)を測定したところ下記のとおりであり、前記式(I-1-1)で表される化合物(以下、「化合物(a-1)」という。)として同定された。

δ(単位ppm):

3.8(エトキシ基中のCH₂基)、2.7-1.3(ノルボルナン環中のCH基、ノルボルナン環中のCH₂基、CH₃基、シクロヘキサン環中のCH₂基)、1.2(エトキシ基)。

合成例2

5-(1-メチルシクロペンチル)オキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに代えて、5-(1-エチルシクロペンチル)オキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを用い、合成例1の方法に準じて、前記式(I-1-2)で表される化合物を得た。

合成例3

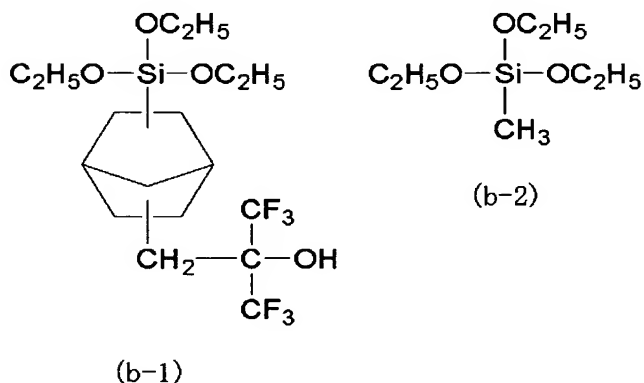
5-(1-メチルシクロペンチル)オキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに代えて、5-(1-エチルシクロヘキシル)オキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを用い、合成例1の方法に準じて、前記式(I-1-4)で表される化合物を得た。

実施例1(ポリシロキサン(1)の製造)

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、化合物(a-1)36.3g、下記式(b-1)で表されるシラン化合物(以下、「化合物(b-1)」という。)41.32g、下記式(b-2)で表されるシラン化合物(以下、「化合物(b-2)」という。)22.39g、4-メチル-2-ペンタノン100g、1.75重量%硫酸水溶液23.0gを仕込み、攪拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

次いで、反応溶液に蒸留水34.0g、トリエチルアミン47.7gを加えて、窒素気流中80℃で6時間攪拌したのち、氷冷し、硫酸35.9gを蒸留水476.5gに溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返した。その後、有機層を減圧留去して、ポリシロキサン(1)62.1gを得た。得られたポリシロキサン(1)のMwは1,740であった。

[化21]



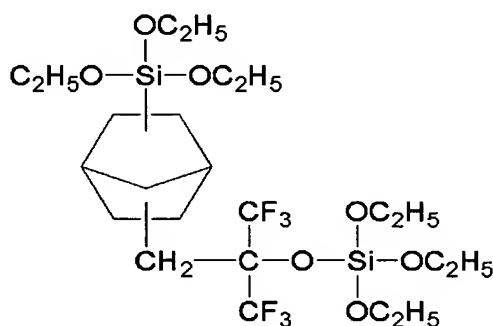
実施例2(ポリシロキサン(1)の製造)

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、化合物(a-1)22.27g、下記式(b-3)で表されるシラン化合物42.36g、下記式(b-4)で表されるシラン化合物19.77g、4-メチル-2-ペンタノン100g、1.75重量%硫酸水溶液14.1gを

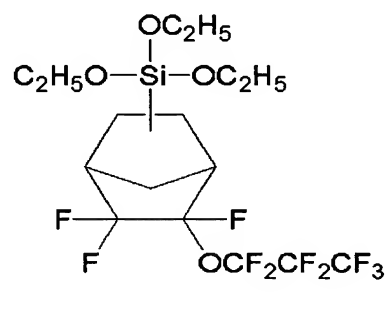
仕込み、撹拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

次いで、反応溶液に蒸留水21.4g、トリエチルアミン29.3gを加えて、窒素気流中80℃で6時間撹拌したのち、氷冷し、蔭酸22.0gを蒸留水292.4gに溶解した水溶液を加えてさらに撹拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返した。その後、有機層を減圧留去して、ポリシロキサン(1)74.2gを得た。得られたポリシロキサン(1)のMwは2,060であった。

[化22]



(b-3)



(b-4)

実施例3(ポリシロキサン(1)の製造)

撹拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、化合物(a-1)48.08g、化合物(b-1)51.92g、4-メチル-2-ペンタノン100g、1.75重量%蔭酸水溶液30.53gを仕込み、撹拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

次いで、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返した。その後、有機層を減圧留去して、ポリシロキサン(1)51.1gを得た。得られたポリシロキサン(1)のMwは1,530であった。

実施例4(ポリシロキサン(1)の製造)

撹拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、化合物(a-1)31.35g、化合物(b-1)17.85g、化合物(b-2)50.79g、4-メチル-2-ペンタノン100g、1

. 75重量% 蔞酸水溶液29.86gを仕込み、攪拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

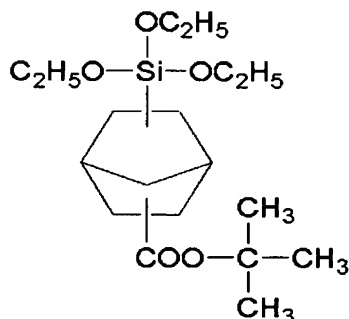
次いで、反応溶液に蒸留水44.1g、トリエチルアミン61.9gを加えて、窒素気流中40℃で6時間攪拌したのち、氷冷し、蔞酸46.5gを蒸留水617.6gに溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返した。その後、有機層を減圧留去して、ポリシロキサン(1)63.1gを得た。得られたポリシロキサン(1)のMwは2,540であった。

比較例1(比較用ポリシロキサンの製造)

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、下記式(r-1)で表されるシラン化合物34.68g、化合物(b-1)42.36g、化合物(b-2)22.96g、4-メチルー2-ペンタノン100g、1.75重量% 蔞酸水溶液23.6gを仕込み、攪拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

次いで、反応溶液に蒸留水34.9g、トリエチルアミン48.9gを加えて、窒素気流中80℃で6時間攪拌したのち、氷冷し、蔞酸36.8gを蒸留水488.5gに溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返した。その後、有機層を減圧留去して、ポリシロキサン60.9gを得た。このポリシロキサンのMwは1,910であった。

[化23]



(r-1)

調製例(下層膜形成用組成物の調製)

温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、アセナフチレン100重量部、トルエン78重量部、ジオキサン52重量部、アゾビスイソブチロニトリル3重量部を仕込み、70℃で5時間攪拌した。その後、p-トルエンスルホン酸1水和物5.2重量部、パラホルムアルデヒド40重量部を添加して、120℃に昇温したのち、さらに6時間攪拌した。その後、反応溶液を多量のi-プロピルアルコール中に投入し、沈殿したポリマーをろ別し、40℃で減圧乾燥して、Mwが22,000のポリマーを得た。

次いで、得られたポリマー10重量部、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート0.5重量部、4,4'-[1-{4-(1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル)フェニル}エチリデン]ビスフェノール0.5重量部を、シクロヘキサノン89重量部を溶解し、得られた溶液を孔径0.1 μ mのメンブランフィルターでろ過して、下層膜形成用組成物を調製した。

評価例1〜5および比較評価例1(感放射線性樹脂組成物の評価)

表1に示す各ポリシロキサン100部(但し、重量基準。以下同様。)、2-ヘプタノン900部、表1に示す酸発生剤(B)、および酸発生剤(B)の総量に対し8モル%の2-フェニルベンズイミダゾールを均一に混合して、組成物溶液を調製した。

次いで、各組成物溶液を、予めシリコンウエハー表面に下層膜を形成した基板上に、スピコートにより塗布し、100℃に保持したホットプレート上で、90秒間PBを行って、膜厚1,500 Åのレジスト被膜を形成した。

ここで、下層膜は、前記下層膜形成用組成物をシリコンウエハー上に、スピコートにより塗布したのち、ホットプレート上にて、180℃で60秒間、さらに300℃で120秒間ベークして形成した膜厚3,000 Åの膜である。

次いで、各レジスト被膜に対して、(株)ニコン製ArF露光装置S306C(商品名)を用い、ArFエキシマレーザー(波長193nm、NA=0.78、 σ =0.85)により、フォトマスクを介して、露光量を変えて露光し、80℃または95℃に保持したホットプレート上で、90秒間PEBを行った。その後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像したのち、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。

次いで、下記する要領で、ライン・アンド・スペースパターンについての評価を行っ

た。評価結果を表2に示す。

ライン・アンド・スペースパターンについての評価

ライン線幅100nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1:1の線幅で形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度(1L1S)とした。

また、この最適露光量でライン線幅180nmの1ライン5スペース(1L5S)を形成したときのラインパターンの線幅(CD)を測定した。このCD値が大きいほうが、I-Dバイアスが優れているといえる。

表1において、酸発生剤(B)は下記のとおりである。

酸発生剤(B)：

B-1:トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-2:トリフェニルスルホニウム2-ノルボルニル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン-1-スルホネート

B-3:ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-4:ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

B-5:トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート

[表1]

表 1

	ポリシロキサン (100部)	酸発生剤(B) (部)	PEB温度 (℃)	感度(1L1S) (J/m ²)	CD値 (nm)
評価例1	実施例1	B-1 (5) B-5 (1.5)	80	210	133
評価例2	実施例1	B-2 (5) B-5 (1.5)	80	230	139
評価例3	実施例1	B-3 (5) B-5 (1.5)	80	370	140
評価例4	実施例1	B-3 (5) B-4 (1.5) B-5 (1.5)	80	300	138
評価例5	実施例2	B-3 (5) B-5 (1.5)	80	400	140
比較 評価例1	比較例1	B-3 (5) B-5 (1.5)	95	380	121

評価例6〜7および比較評価例2(感放射線性樹脂組成物の評価)

表2に示す各ポリシロキサン100部(但し、重量基準。以下同様。)、2-ヘプタノン900部、表2に示す酸発生剤(B)、および酸発生剤(B)の総量に対し8モル%の2-フェニルベンズイミダゾールを均一に混合して、組成物溶液を調製した。

次いで、評価例1〜5および比較評価例2と同様にして、ポジ型のレジストパターンを形成した。

また、現像欠陥検査用の基板を、次のように作製した。即ち、予めシリコンウエハー表面に膜厚77nmの反射防止膜ARC29A(商品名、日産化学(株)製)を形成した基板の上に、各組成物溶液を乾燥膜厚が150nmとなるように塗布したのち、140℃で90秒間PBを行って、レジスト被膜を形成した。その後、各レジスト被膜に、(株)ニコン製ArF露光装置S306C(商品名)を用い、ArFエキシマレーザー(波長193nm、NA=0.78、 $\sigma=0.85$)により、フォトマスクを介して、孔径110nmのコンタクトホールが300nmのピッチで形成するように露光し、140℃に保持したホットプレート上で、90秒間PEBを行なった。その後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像し、水洗、乾燥して、現像欠陥検査用の基板を得た。このとき、組成物溶液の塗布、PB、PEBおよび現像は、東京エレクトロン(株)製ACT8(商品名)を用いて、インラインで実施した。

次いで、下記する要領で、ライン・アンド・スペースパターンおよびコンタクトホールパターンについての評価と現像欠陥数の評価を行った。評価結果を表2に示す。

ライン・アンド・スペースパターンについての評価

形成されたライン線幅100nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)のラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察して評価した。

コンタクトホールパターンについての評価

コンタクトホール径100nmのホール・アンド・スペースパターン(1H1S)を1:1の線幅で形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度(1H1S)とした。

また、この最適露光量で焦点をずらして露光して、コンタクトホール径100nmのホール・アンド・スペースパターン(1H1S)を形成したとき、コンタクトホール径が90nm以上110nm以下となる焦点範囲を測定して、焦点深度(DOF(1H1S))とした。

現像欠陥数の評価

現像欠陥検査用の基板について、ケー・エル・エー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2351(商品名)を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを $0.16\mu\text{m}$ に、また閾値を13に設定して、アレイモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される現像欠陥を検出して、現像欠陥数を算出した。

表2において、酸発生剤(B)は下記のとおりである。

酸発生剤(B)：

B-1：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ n -ブタンスルホネート

B-2：トリフェニルスルホニウム2-ノルボルニル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン-1-スルホネート

[表2]

表 2

	ポリシロキサン (100部)	酸発生剤 (B) (部)	PEB温度 ($^{\circ}\text{C}$)	パターン 形状	感度 (IHIS) (J/m^2)	DOF (IHIS) (μm)	現像欠陥数 (個)
評価例 6	実施例 3	B-1 (5) B-2 (1.5)	80	矩形	450	0.4	35
評価例 7	実施例 4	B-1 (5) B-2 (1.5)	80	矩形	430	0.4	40
比較 評価例 2	比較例 1	B-1 (5) B-2 (1.5)	95	T-トップ	340	0.2	9550

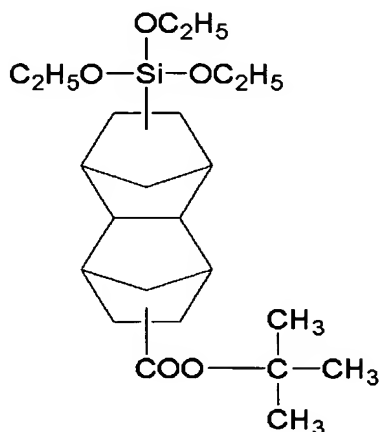
実施例5(ポリシロキサン(1-1)の製造)

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、シラン化合物(a-1)36.3g、下記式(a-2)で表されるシラン化合物(以下、「シラン化合物(a-2)」という。)41.3g、シラン化合物(b-1)22.4g、4-メチル-2-ペンタノン100g、1.75重量%蓚酸水溶液23.0gを仕込み、攪拌しつつ、 60°C で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

次いで、反応溶液に、蒸留水34.0g、トリエチルアミン47.7gを加えて、窒素気流中 80°C で6時間攪拌したのち、氷冷し、蓚酸35.9gを蒸留水476.5gに溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返したのち、有機層を減圧留去して、ポリシロキサン(1-1)62.1gを得た。このポリシロ

キサシ(1-1)のMwは2,140であった。

[化24]



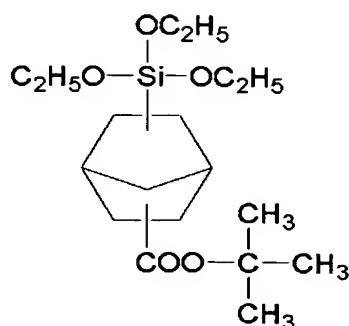
(a-2)

実施例6(ポリシロキサシ(1-1)の製造)

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つロフラスコに、シラン化合物(a-1)13.2g、下記式(a-3)で表されるシラン化合物(以下、「シラン化合物(a-3)」という。)24.5g、シラン化合物(b-4)62.3g、4-メチル-2-ペンタノン100g、1.75重量%蓚酸水溶液16.7gを仕込み、攪拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

次いで、反応溶液に蒸留水24.7g、トリエチルアミン34.6gを加えて、窒素気流中80℃で6時間攪拌したのち、氷冷し、蓚酸26.0gを蒸留水345.7gに溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返したのち、有機層を減圧留去して、ポリシロキサシ(1-1)73.5gを得た。このポリシロキサシ(1-1)のMwは2,060であった。

[化25]



(a-3)

比較例2(比較用ポリシロキサン製造)

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、シラン化合物(a-3) 24.6g、シラン化合物(b-1) 30.1g、シラン化合物(b-4) 45.4g、4-メチル-2-ペンタノン100g、1.75重量% 硫酸水溶液16.7gを仕込み、攪拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。次いで、反応溶液に蒸留水24.7g、トリエチルアミン34.7gを加えて、窒素気流中80℃で6時間攪拌したのち、氷冷し、硫酸26.1gを蒸留水346.2gに溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返したのち、有機層を減圧留去して、ポリシロキサン73.3gを得た。このポリシロキサンのMwは2,160であった。

評価例8〜9および比較評価例3(感放射線性樹脂組成物の評価)

表3に示す各シロキサン樹脂100部(但し、重量基準。以下同様。)、2-ヘプタノン900部、表1に示す酸発生剤(B)、および酸発生剤(B)の総量に対し8モル%の2-フェニルベンズイミダゾールを均一に混合して、組成物溶液を調製した。

次いで、各組成物溶液を、予めシリコンウエハー表面に下層膜を形成した基板上に、スピコートにより塗布し、100℃に保持したホットプレート上で、90秒間PBを行って、膜厚1,500Åのレジスト被膜を形成した。ここで、下層膜は、評価例1〜5および比較評価例1の場合と同様にして形成したものである。

次いで、各レジスト被膜に対して、(株)ニコン製ArF露光装置S306C(商品名)を用い、ArFエキシマレーザー(波長193nm、NA=0.78、 $\sigma = 0.85$)により、フォト

マスクを介して、露光量を変えて露光し、100℃に保持したホットプレート上で、90秒間PEBを行った。その後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像したのち、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。

次いで、下記する要領で、ライン・アンド・スペースパターンについての評価を行った。評価結果を表3に示す。

ライン・アンド・スペースパターンについての評価

ライン線幅90nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1:1の線幅で形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度(1L1S)とした。

また、この最適露光量で焦点をずらして露光することにより、ライン線幅90nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を形成したとき、ラインパターンの線幅が81nm以上99nm以下となる焦点範囲を測定して、焦点深度(DOF(1L1S))とした。

表3において、酸発生剤(B)は下記のとおりである。

B-1:トリフェニルスルホニウムノナフルオロ n -ブタンスルホネート

B-2:トリフェニルスルホニウム2-ノルボルニル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン-1-スルホネート

[表3]

表 3

	ポリシロキサン (100部)	酸発生剤(B) (部)	PEB温度 (℃)	感度(1L1S) (J/m ²)	DOF(1L1S) (nm)
評価例8	実施例5	B-1 (5) B-2 (1.5)	100	210	500
評価例9	実施例6	B-1 (5) B-2 (1.5)	100	230	550
比較 評価例3	比較例2	B-1 (5) B-2 (1.5)	100	380	250

産業上の利用可能性

[0005] 本発明のシラン化合物(I)は、特に、本発明のポリシロキサン(1)を合成する原料として極めて好適に使用することができる。

また、ポリシロキサン(1)を樹脂成分として含有する本発明の感放射線性樹脂組成物は、PEB温度を低くすることができて、露光により発生した酸の拡散を制御すること

が可能であるため、ライン・アンド・スペースパターンおよびホール・アンド・スペースパターンの両者の場合とも、特にI-Dバイアスに優れ、焦点深度(DOF)に関するプロセスマージンが優れており、かつ高感度でパターン形状に優れ、しかも解像度、ドライエッチング耐性、現像性等にも優れている。

また、酸解離性の異なる2種類の酸解離性基を有するポリシロキサン(1-1)を樹脂成分として含有する本発明の感放射線性樹脂組成物は、ライン・アンド・スペースパターンおよびホール・アンド・スペースパターンの両者の場合とも、特に焦点深度(DOF)に関するプロセスマージンに優れ、かつ高感度であり、しかも解像度、ドライエッチング耐性、現像性等にも優れている。

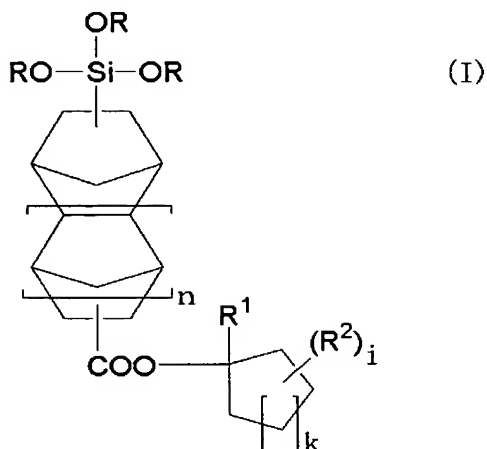
さらに、ポリシロキサン(1)およびポリシロキサン(1-1)を含有する本発明の感放射線性樹脂組成物は、前記優れた特性の良好なバランスを確保することができる。

したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、遠紫外線、電子線、X線等の各種の放射線を用いる微細加工用の化学増幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。

請求の範囲

- [1] 下記式 (I) で表されるシラン化合物。

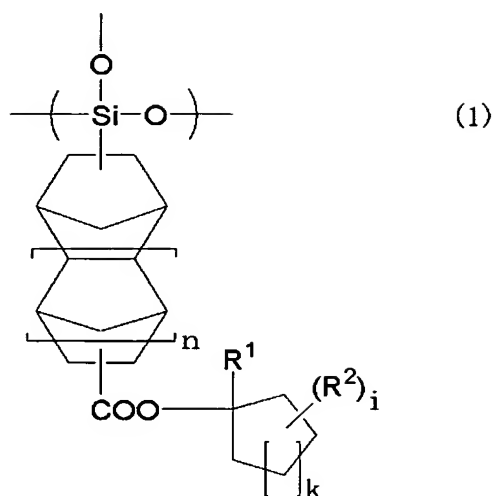
[化1]



[式(I)において、各Rは相互に独立に炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R¹およびR²は相互に独立にフッ素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、nは0または1であり、kは1または2であり、iは、k=1のとき0～8の整数、k=2のとき0～10の整数である。]

- [2] 式(I)において、各Rが相互に独立にメチル基またはエチル基である請求項1に記載のシラン化合物。
- [3] 式(I)において、R¹がメチル基またはエチル基であり、i=0である請求項1に記載のシラン化合物。
- [4] 式(I)において、n=0である請求項1に記載のシラン化合物。
- [5] 下記式(1)で表される構造単位を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が500～1,000,000のポリシロキサン。

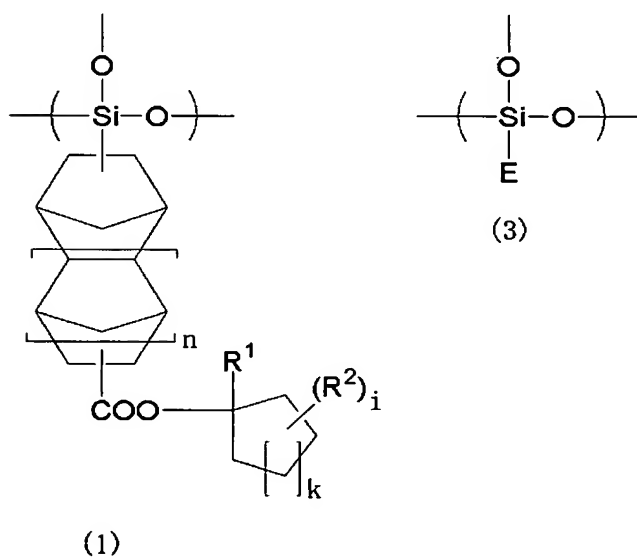
[化2]



〔式(1)において、 R^1 および R^2 は相互に独立にフッ素原子、炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 n は0または1であり、 k は1または2であり、 i は、 $k=1$ のとき0〜8の整数、 $k=2$ のとき0〜10の整数である。〕

- [6] 下記式(1)で表される構造単位および下記式(3)で表される構造単位を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が500〜1,000,000のポリシロキサン。

[化27]



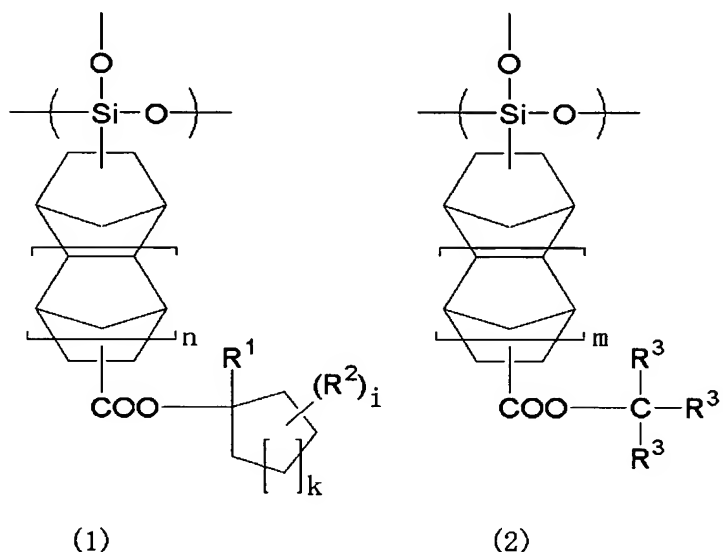
〔式(1)において、 R^1 および各 R^2 は相互に独立にフッ素原子、炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1〜4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素

化アルキル基を示し、 n は0または1であり、 k は1または2であり、 i は、 $k=1$ のとき0～8の整数、 $k=2$ のとき0～10の整数である。

式(3)において、 E はフッ素化炭化水素基を有する1価の有機基を示す。]

- [7] 下記式(1)で表される構造単位および下記式(2)で表される構造単位(但し、式(1)で表される構造単位を除く。)を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が500～1,000,000のポリシロキサン。

[化3]



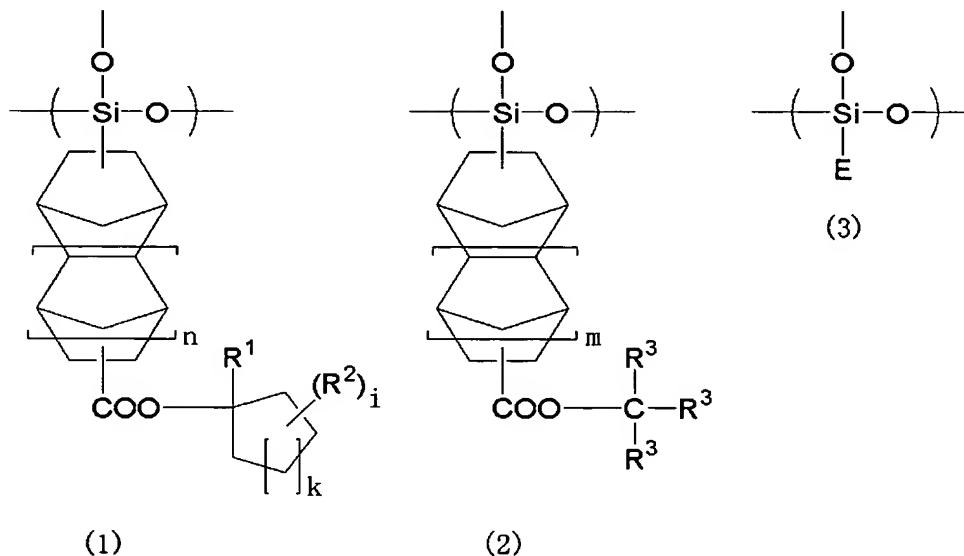
[式(1)において、 R^1 および各 R^2 は相互に独立にフッ素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 n は0または1であり、 k は1または2であり、 i は、 $k=1$ のとき0～8の整数、 $k=2$ のとき0～10の整数である。

式(2)において、各 R^3 は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^3 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^3 が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、 m は0または1である。]

- [8] 式(2)において、各 R^3 が相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である請求項7に記載のポリシロキサン。

- [9] 下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位(但し、式(1)で表される構造単位を除く。)および下記式(3)で表される構造単位を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が500～1,000,000のポリシロキサン。

[化28]



[式(1)において、 R^1 および各 R^2 は相互に独立にフッ素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 n は0または1であり、 k は1または2であり、 i は、 $k=1$ のとき0～8の整数、 $k=2$ のとき0～10の整数である。

式(2)において、各 R^3 は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^3 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^3 が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、 m は0または1である。

式(3)において、 E はフッ素化炭化水素基を有する1価の有機基を示す。]

- [10] (A)請求項5に記載のポリシロキサンおよび(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。
- [11] (A)請求項6に記載のポリシロキサンおよび(B)感放射線性酸発生剤を含有するこ

とを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

- [12] (A)請求項7に記載のポリシロキサンおよび(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。
- [13] (A)請求項8に記載のポリシロキサンおよび(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。
- [14] (A)請求項9に記載のポリシロキサンおよび(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。
- [15] (B)感放射線性酸発生剤が露光によりスルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項10に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [16] (B)感放射線性酸発生剤が露光によりスルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項11に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [17] (B)感放射線性酸発生剤が露光によりスルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項12に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [18] (B)感放射線性酸発生剤が露光によりスルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項13に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [19] (B)感放射線性酸発生剤が露光によりスルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項14に記載の感放射線性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F7/18, C08G77/14, G03F7/075, G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F7/18, C08G77/14-77/18, G03F7/075, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-278073 A (JSR Corp.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claim 1; Par. Nos. [0018] to [0021], [0078] to [0082], [0085] to [0104], [0118], [0126] (Family: none)	1-19
A	JP 2003-26728 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), (Family: none)	1-19
A	JP 11-302382 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), & US 2002/58205 A1	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2005 (06.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07F7/18, C08G77/14, G03F7/075, G03F7/039, H01L21/027			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07F7/18, C08G77/14-77/18, G03F7/075, G03F7/039, H01L21/027			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA, REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2002-278073 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.09.27、請求項1, 【0018】-【0021】 【0078】-【0082】【0085】-【0104】【0118】 【0126】 (ファミリーなし)	1-19	
A	JP 2003-26728 A (信越化学工業株式会社) 2003.01.29 (ファミリーなし)	1-19	
A	JP 11-302382 A (信越化学工業株式会社) 1999.11.02 & US 2002/58205 A1	1-19	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 06.01.2005		国際調査報告の発送日 25.1.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 渡辺 陽子	4V 3344
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483	